

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 795 069

②1 N° d'enregistrement national : 99 07806

⑤1 Int Cl⁷ : C 07 C 15/08, C 07 C 15/073, 7/13

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17.06.99.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.12.00 Bulletin 00/51.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : MAGNE DRISCH JULIA, ALARIO
FABIO, HOTIER GERARD et METHIVIER ALAIN.

⑦3 Titulaire(s) :

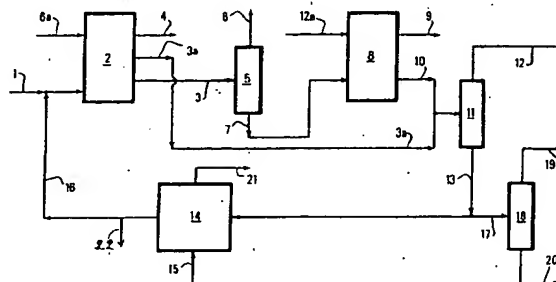
⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 PROCÉDE DE COPRODUCTION ET DE SEPARATION D'ETHYLBENZENE ET DE PARAXYLENE.

⑤7 On décrit un procédé de coproduction de paraxylène
et d'éthylbenzène qui comprend :

- une étape d'adsorption (2) d'une charge (1) de xylènes
et d'éthylbenzène, en lit mobile simulé qui produit un extrait
(ligne 4) de paraxylène pur et un raffinat riche en éthylben-
zène (ligne 3);
- une étape d'adsorption (8) en lit mobile simulé du raffi-
nat débarrassé du désorbant qui délivre un extrait (9)
d'éthylbenzène sensiblement pur et un raffinat d'ortho- etde
métaxylène (ligne 10) contenant du désorbant;
- une étape de récupération (11) du désorbant;
- une étape d'isomérisation (14) du raffinat d'ortho- etde
métaxylène en présence d'un catalyseur comprenant une
zéolithe de type EUO;
- et une étape de recyclage de l'isomérat produit (ligne
16) à l'adsorption (2).

Application à la synthèse de fibres de textile.



BEST AVAILABLE COPY

FR 2 795 069 - A1



L'invention concerne un procédé de coproduction de paraxylène et d'éthylbenzène à partir d'une charge d'hydrocarbures aromatiques contenant des isomères à 8 atomes de carbone.

Elle s'applique particulièrement à la synthèse du paraxylène très pur pour produire un intermédiaire pétrochimique, l'acide téréphtalique.

La production et la séparation de paraxylène sont réalisées dans la pratique industrielle par l'aménagement en boucle :

- 10 d'un procédé de séparation du paraxylène par adsorption (US 2985589, US 3626020), dont les effluents sont du paraxylène d'une part et une coupe C8 aromatique substantiellement exempte de paraxylène d'autre part. Une cristallisation peut être combinée à l'étape d'adsorption pour obtenir du paraxylène plus pur (US 5284992, US 5401476);
- 15 d'un procédé d'isomérisation de la coupe C8 aromatique traitant le second des deux effluents de l'unité de séparation et produisant un isomérisat contenant du paraxylène. Cet isomérisat est recyclé vers le courant de charge alimentant l'unité de séparation du paraxylène.

Il existe deux classes de procédés d'isomérisation des composés aromatiques à huit atomes de carbone : la première classe est connue sous le nom "d'isomérisation convertissante" parce que l'éthylbenzène est en partie converti en xylènes, qui sont dans des proportions proches de celles de l'équilibre thermodynamique. Les catalyseurs utilisés dans les isomérisations convertissantes sont bifonctionnels. Un catalyseur à base de zéolithe assure la conversion des ortho- et métaxylènes en paraxylène par migration des groupes méthyls, il en résulte qu'à la température considérée, on aboutit presque à l'équilibre thermodynamique entre les trois xylènes : à 400 °C, typiquement, orthoxylène 24 %, métaxylène 52 % et paraxylène 24 %. Du platine dispersé assure, en présence d'hydrogène, une fonction hydrogénante déshydrogénante qui permet de convertir l'éthylbenzène en mélange de xylènes. L'hydrogène est nécessaire pour produire les intermédiaires naphthéniques qui conduisent après déshydrogénation aux xylènes.

30 Les conditions opératoires de l'isomérisation sont souvent dictées par la conversion de l'éthylbenzène : température et pression partielle d'hydrogène. Les réactions intermédiaires de conversion de l'éthylbenzène conduisent à la présence dans la boucle d'une proportion non négligeable de naphthènes. La température appliquée est élevée de manière à assurer la production de paraxylène voulue. Compte tenu des compositions de la charge fraîche et de

l'isomérat, il faut traiter dans l'unité de séparation de 3 à 5 fois le débit de charge fraîche pour produire environ 0,85 fois le débit de charge fraîche sous forme de paraxylène. Les 5 à 10 % de charge fraîche non convertis en paraxylène se retrouvent sous forme de produits de craquage et de transalkylation.

5

La seconde classe de procédés d'isomérisation est connue sous le nom d'isomérisation désalkylante.

Dans ce type d'isomérisation, l'éthylbenzène est converti en benzène et éthylène sur des catalyseurs à base de zéolithe ZSM5, tandis que les xylènes sont remis à l'équilibre thermodynamique. De l'hydrogène est là encore nécessaire de manière à hydrogéner l'éthylène formé en éthane (pour éviter la réalkylation) et à éviter le cokage du catalyseur. Cependant le ratio H₂/HC est bien inférieur à celui qui se rencontre dans une isomérisation convertissante. On assure dans ce cas une coproduction dans la boucle séparation-isomérisation de paraxylène (78 % environ) et de benzène (15 %), avec 7 % de pertes diverses. Les conditions de température sont là encore dictées par le fait qu'il faut désalkyler l'éthylbenzène.

D'autre part dans la pratique industrielle, l'éthylbenzène est l'intermédiaire réactionnel qui permet d'aboutir au styrène par déshydrogénation. L'éthylbenzène est toujours produit par alkylation du benzène au moyen de l'éthylène. Ces unités d'alkylation nécessitent un réacteur avec des recyclages considérables de manière à pouvoir contrôler l'exothermicité de la réaction et d'autre part un train de distillations de manière à séparer finalement des gaz, du benzène, de l'éthylbenzène et des di-, tri- et tétraéthylbenzène.

Des tamis moléculaires aptes à séparer l'éthylbenzène des xylènes ont été effectivement décrits (brevets US 4497972, US 5453560). Malgré les performances en séparation honorables de ces tamis, à notre connaissance aucune unité commerciale de séparation de l'éthylbenzène en lit mobile simulé n'a été construite à ce jour.

En effet l'art antérieur a toujours considéré la production d'éthylbenzène comme un problème isolé. Si l'on considère que les charges C₈ aromatiques dont on doit extraire l'éthylbenzène en contiennent tout ou plus 16 %, un procédé de séparation de l'éthylbenzène, comme par exemple l'EBEX®, est plus cher qu'une unité d'alkylation du benzène. Cette manière de considérer les choses a bien souvent été renforcée par le fait que les sites de production du para- et de

l'orthoxyène, d'une part, et ceux du styrène, d'autre part, sont en général géographiquement différents : en effet, la ligne de production des xylènes se trouve le plus souvent intégrée à une raffinerie pour éviter d'avoir à transporter la coupe C8 aromatique. Dans certains cas cependant, elle se trouve intégrée à une usine de production d'acide téréphtalique ou de téréphtalate de méthyle. La ligne de production de l'éthylbenzène au contraire se trouve généralement intégrée
5 dans une usine de fabrication de styrène et du polystyrène.

Un objet de l'invention est de remédier aux inconvénients mentionnés ci-dessus.

10 Un autre objet est la coproduction d'éthylbenzène et de paraxylène.

Un autre objet est l'amélioration des performances de la boucle aromatique grâce à l'utilisation d'un catalyseur d'isomérisation comprenant une zéolithe de type structural EUO, d'une façon préférée contenant de la zéolithe EU-1.

15

Un autre objet concerne la production parallèle de méta- et d'orthoxyène sensiblement purs, lorsqu'on ne souhaite pas maximiser la production de paraxylène.

20

On a observé qu'en combinant une première adsorption de laquelle on soutirait un raffinat riche en éthylbenzène à une seconde adsorption de ce raffinat, dont on soutirait une fraction très pauvre en éthylbenzène contenant de l'ortho- et du métaxylène que l'on soumettait à une isomérisation dans des conditions peu sévères, on obtenait de très bons résultats dans des conditions très économiques.

25

De manière plus précise l'invention concerne un procédé de coproduction de paraxylène et d'éthylbenzène à partir d'une charge (1) d'hydrocarbures aromatiques contenant des isomères à 8 atomes de carbone, dans lequel on met en contact, en présence d'un premier désorbant (6a), ladite charge avec un adsorbant zéolithique dans une première unité (2) d'adsorption en lit mobile simulé, on soutire une première fraction (4) riche en paraxylène et une seconde fraction
30 (R1) (3) pauvre en paraxylène et riche en éthylbenzène, on met en contact ladite seconde fraction (R1) avec un second adsorbant approprié dans une deuxième unité (8) d'adsorption en lit mobile simulé en présence d'un second désorbant (12a), on récupère une troisième fraction (9) comprenant de l'éthylbenzène sensiblement pur et une quatrième fraction (10) riche en ortho- et en métaxylène ne contenant sensiblement plus d'éthylbenzène, on isomérisé une partie

au moins de la quatrième fraction dans une zone d'isomérisation (14) en présence d'un catalyseur comprenant une zéolithe de type structural EUO, on recueille un isomérat (16) et on le recycle dans la première unité (2) d'adsorption.

- 5 Les deux unités d'adsorption sont généralement mises en oeuvre selon la technique du lit mobile simulé.

Selon une caractéristique avantageuse du procédé, on peut déterminer une zone chromatographique supplémentaire dans la première unité d'adsorption (2), en disposant de cinq
10 zones au lieu de quatre par exemple. On introduit ladite zone en aval du soutirage de la seconde fraction (R1) de façon à recueillir la seconde fraction avec une teneur en premier désorbant minimale et on soutire une autre fraction R2 (3a) en aval de ladite zone chromatographique, pauvre en paraxylène, riche en ortho- et métaxylène mais ne contenant sensiblement plus d'éthylbenzène et on isomérise au moins une partie de ladite fraction (R2) dans la zone
15 d'isomérisation (14).

L'invention présente les avantages suivants :

- la productivité du procédé de séparation de paraxylène dans la première unité d'adsorption est
20 améliorée du fait que le recyclage de l'isomérat contenant très peu d'éthylbenzène dans ladite unité conduit à une diminution de la concentration en éthylbenzène de la charge d'adsorption,
- la productivité du procédé de séparation d'éthylbenzène dans la seconde unité d'adsorption est améliorée en raison de l'absence de paraxylène dans la charge de ladite unité,
25
- l'utilisation d'un catalyseur comprenant une zéolithe de type structural EUO dans la zone d'isomérisation permet d'améliorer les performances et également d'augmenter le rendement par passe de paraxylène donc le taux de recyclage est plus faible, le volume de charge d'isomérisation est plus faible et le volume de catalyseur utilisé pour l'isomérisation est
30 minimisé,
- l'absence d'éthylbenzène dans la charge d'isomérisation permet d'opérer l'unité d'isomérisation dans des conditions beaucoup moins sévères que les unités conventionnelles (température inférieure de 20 à 30 °C, pression d'hydrogène inférieure) et avec une meilleure productivité

(vitesse horaire spatiale supérieure de 20 à 50 %). On évite, de ce fait, la production de sous-produits non désirés, contrairement aux isomérisations convertissantes et désalkylantes de l'art antérieur,

- 5 - enfin, en produisant en sortie de la première unité d'adsorption deux fractions (raffinats par exemple) dont une très concentrée en éthylbenzène devient la charge de la seconde unité d'adsorption, on diminue la taille de ladite unité tout en augmentant sa productivité.

On peut distiller la seconde fraction R1 contenant l'éthylbenzène pour éliminer une partie au moins du premier désorbant et récupérer la fraction contenant l'éthylbenzène que l'on introduit dans la deuxième unité d'adsorption pour produire l'éthylbenzène sensiblement pur et ladite quatrième fraction contenant essentiellement du méta- et de l'orthoxyène.

15 Cette quatrième fraction peut être distillée de façon à éliminer une partie au moins du second désorbant avant d'être isomérisée dans des conditions douces.

Selon une autre caractéristique du procédé, lorsqu'on procède au soutirage, dans la première unité d'adsorption de la fraction R2 dite raffinat qui contient essentiellement du méta- et de l'orthoxyène, on peut distiller cette fraction de façon à éliminer une partie au moins du premier désorbant, avant d'être isomérisée. S'il est nécessaire, il peut être avantageux de distiller la quatrième fraction (13,17) débarrassée du désorbant de façon à récupérer un distillat de métaxyène (19) sensiblement pur et un résidu d'orthoxyène (20) sensiblement pur.

25 Il devient très avantageux de distiller le premier et le second désorbant dans une même colonne de distillation lorsque, bien évidemment, le premier et le second désorbants sont identiques. C'est particulièrement le cas lorsqu'on opère avec du toluène dans les deux unités d'adsorption ou avec du paradiéthylbenzène.

30 Il demeure toujours possible d'utiliser un premier désorbant dans la première unité d'adsorption qui soit différent du second désorbant dans la seconde unité.

On peut distiller la fraction (R2) débarrassée du premier désorbant de façon à récupérer un distillat de métaxyène sensiblement pur et un résidu d'orthoxyène sensiblement pur. Cette distillation peut avantageusement être réalisée dans la même colonne de distillation que celle

qui traitait la quatrième fraction d'ortho- et de métaxylène soutirée de la deuxième unité d'adsorption.

5 Selon une caractéristique particulièrement avantageuse, la première unité d'adsorption et la seconde unité d'adsorption utilisent le principe de la chromatographie en lit mobile simulé, en contre-courant simulé selon le brevet US 2 985 589 ou à co-courant simulé selon les brevets US 4 498 991 et US 4 402 832. Plus précisément, il peut être avantageux d'opérer la première unité dans les conditions suivantes :

- 10 • Contre-courant simulé :
- Température : 100° à 200°C
- Pression : 2 à 30 bars (1 bar = 10⁵ Pa)
- Rapport désorbant sur charge hydrocarbonée : 1 à 2
- Nombre de lits : 6 à 24
- 15 • Désorbant : toluène ou paradiéthylbenzène

Les adsorbants peuvent être par exemple un de ceux décrits dans les brevets US 3 626 020 et US 3 878 127

- 20 Plus particulièrement, on utilise une zéolithe X échangée au baryum et hydratée ou une zéolithe Y échangée au potassium et au baryum. On préférera utiliser comme désorbant le toluène ou le para diéthylbenzène.

Bien entendu, le désorbant sera choisi en fonction de l'adsorbant.

- 25 La seconde unité d'adsorption pour séparer l'éthylbenzène du mélange comprenant l'éthylbenzène, le métaxylène et l'orthoxylène peut être opérée dans les conditions suivantes :

- Contre-courant simulé :
- 30 • Nombre de lits : 6 à 24
- Température : 100 à 200°C
- Pression : 2 à 30 bars
- Désorbant : toluène ou paradiéthylbenzène
- Rapport désorbant sur charge : 1 à 3

L'adsorbant zéolithique de la seconde unité d'adsorption délivrant l'éthylbenzène peut contenir au moins un élément choisi dans le groupe des éléments K, Rb, Cs, Ba, Ca et Sr et éventuellement de l'eau. Les conditions de cette adsorption particulière sont décrites par exemple dans les brevets US 5453560, 4613725, 4108915, 4079094 et 3943182.

5

Des adsorbants contenant des titanosilicates ayant de préférence une ouverture de pore de l'ordre de 8 Å par exemple, comme ceux décrits dans les brevets US 5244650, 5011591 et US 4853202, dans la mesure où la sélectivité éthylbenzène/métaxylène est élevée, permettent une excellente séparation, et peuvent donner d'excellents résultats.

10

L'invention sera mieux comprise au vu de la figure unique illustrant de manière schématique le procédé.

15

Une charge amenée par une ligne d'alimentation 1, comprenant un mélange de paraxylène, d'orthoxylène, de métaxylène et d'éthylbenzène est introduite dans une première unité d'adsorption 2. Cette unité comporte des colonnes chromatographiques remplies d'un adsorbant, une zéolithe Ba-X par exemple et fonctionne selon le principe d'un lit mobile simulé à contre-courant. Ladite unité comporte quatre zones chromatographiques. On récupère par une ligne 3 un raffinat consistant essentiellement en ortho- et métaxylène et en éthylbenzène et en désorbant. Le désorbant qui est du toluène introduit par une ligne 6a permet de désorber par une ligne 4 un extrait consistant essentiellement en du paraxylène sensiblement pur et en toluène que l'on distille et recycle (non représenté sur la figure).

20

25

Le raffinat est envoyé par la ligne 3 dans une colonne de distillation 5 qui délivre un distillat de toluène par une ligne 6 éventuellement recyclé et un résidu. Celui-ci est introduit par une ligne 7 dans une seconde unité d'adsorption 8, fonctionnant comme la première unité 2, selon le principe du lit mobile simulé à contre-courant. Ladite seconde unité de plus petite taille comporte des colonnes remplies d'un adsorbant qui contient par exemple du titanosilicate. Cette unité comporte quatre zones chromatographiques principales. Un raffinat contenant du désorbant et du méta- et de l'orthoxylène est soutiré par une ligne 10 tandis qu'un extrait contenant essentiellement de l'éthylbenzène sensiblement pur et du désorbant est désorbé par du toluène introduit par une ligne 12a. Ce soutirage est effectué par une ligne 9 en aval de la ligne d'introduction du désorbant dans l'unité 8.

30

Le raffinat est envoyé dans une colonne de distillation 11 qui délivre un distillat de toluène par une ligne 12 et un résidu d'ortho- et de métaxylène par une ligne 13. Une partie au moins de ce résidu peut être introduit dans une unité de distillation 18 par une ligne 17. Cette unité 18 permet de récupérer un distillat de métaxylène sensiblement pur par une ligne 19 et un résidu d'orthoxylène sensiblement pur par une ligne 20. L'autre partie du résidu est envoyé dans une unité d'isomérisation, fonctionnant en absence ou en présence d'hydrogène introduit par une ligne 15. Cette unité contient un catalyseur comprenant une zéolithe de type structural EUO. L'isomérisation est mise en oeuvre dans des conditions peu sévères de température et de pression puisque la charge à isomériser ne contient pas d'éthylbenzène. L'isomérat recueilli par une ligne 16 enrichi en paraxylène ne contient sensiblement pas d'éthylbenzène et est mélangé à la ligne 1 de la charge de xylènes de la première unité d'adsorption. Les hydrocarbures les plus légers sont évacués de la zone d'isomérisation par une ligne 21. Et, de préférence, par un moyen classique, non représenté sur la figure, on élimine au moins en partie de l'isomérat les composés C9+.

Il est avantageux de déterminer dans la première unité d'adsorption cinq zones chromatographiques au lieu de quatre, comme il a été dit ci-devant. On soutire alors en amont de l'introduction du désorbant (ligne 6a) et en aval du raffinat (ligne 3) un second raffinat ne contenant sensiblement pas d'éthylbenzène et contenant de l'orthoxylène, du métaxylène et une quantité minimale de désorbant, grâce à une ligne 3a. Cette ligne 3a est connectée à la ligne 10 d'introduction du raffinat dans la colonne de distillation 11 permettant d'éliminer le désorbant du mélange ortho-, métaxylène et toluène.

Les conditions de l'étape d'isomérisation sont généralement les suivantes :

- Le catalyseur utilisé dans le cadre de la présente invention contient une zéolithe de type structural EUO habituellement dans une proportion pondérale d'environ 1 % à environ 95%, souvent d'environ 3% à environ 70 % et le plus souvent d'environ 3% à environ 50 %. La zéolithe de type structural EUO contenue dans le catalyseur, notamment la zéolithe EU1, la zéolithe ZSM50 ou la zéolithe TPZ-3 et leur procédé de fabrication sont décrits dans la littérature, par exemple le brevet EP-B-42226, US 4 640 829 ou EP-A-51318 et dans la demande de brevet FR 97/16458 incorporée comme référence. Le catalyseur est habituellement sous forme de billes ou sous forme d'extrudés. La zéolithe de type structural EUO comprend du silicium et au moins un élément T choisi dans le groupe formé par

- l'aluminium, le fer, le gallium et le bore, de préférence l'aluminium et le bore, dont le rapport atomique Si/T est compris entre 5 et 100 bornes incluses, de préférence compris entre 5 et 80 bornes incluses et de préférence encore entre 5 et 60 bornes incluses. La dite zéolithe est au moins en partie sous forme acide, c'est à dire sous forme hydrogène (H+), la teneur en sodium étant telle que le rapport atomique Na/T est inférieur à 0,5, de préférence inférieur à 0,1, de manière encore plus préférée inférieur à 0,02,
- Par rapport au catalyseur, de 0,01 à 10 % bornes incluses, souvent de 0,02 à 5,0 % bornes incluses et de préférence de 0,05 à 1,0 % bornes incluses en poids, d'au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments (Handbook of Chemistry and Physics, 45^{ème} édition, 1964- 1965), de préférence choisi dans le groupe formé par le platine et le palladium et de manière encore plus préférée le platine, ledit métal du groupe VIII étant déposé sur la zéolithe ou sur le liant, de préférence sélectivement sur le liant et présentant habituellement une dispersion mesurée par exemple par chimisorption par exemple par titration H₂-O₂ ou par exemple par chimisorption de monoxyde de carbone, comprise entre 50 et 100 % bornes incluses, de préférence entre 60 et 100 % bornes incluses et de manière encore préférée entre 70 et 100 % bornes incluses. De plus, le coefficient de répartition macroscopique du(des)dit(s) métal(ux), obtenu à partir de son profil déterminé par microsonde de Castaing, ledit coefficient de répartition étant défini comme le rapport des concentrations dudit métal au cœur du grain par rapport au bord de ce même grain, est habituellement compris entre 0,7 et 1,3 bornes incluses, de préférence entre 0,8 et 1,2 bornes incluses,
- éventuellement de 0,01 à 2 % bornes incluses et de préférence entre 0,05 et 1,0 % bornes incluses en poids, d'au moins un métal du groupe formé par les groupes IIIA et IVA de la classification périodique des éléments, de préférence choisi dans le groupe formé par l'étain et l'indium,
- éventuellement du soufre dont la teneur est telle que le rapport du nombre d'atomes de soufre sur le nombre d'atomes de métal du groupe VIII déposés est compris entre 0,5 et 2 bornes incluses,
- le complément à 100 % en poids d'au moins un liant, le plus souvent non zéolithique tel que par exemple de l'alumine, de la silice, une silice-alumine ou tout autre liant classiquement utilisé par les hommes du métier pour fabriquer les catalyseurs d'isomérisation connus, de préférence de l'alumine.

Ce catalyseur peut en outre comprendre un autre catalyseur d'isomérisation zéolithique ou non des xylènes et/ou de l'éthylbenzène.

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre en phase liquide ou en phase gaz. Dans le cadre du procédé selon la présente invention on préfère le plus souvent effectuer l'isomérisation en phase vapeur.

- 5 La température d'isomérisation est comprise entre 250 et 500 °C, de préférence entre 300 et 450 °C et d'une manière encore plus préférée entre 350 et 420 °C, la pression partielle d'hydrogène est comprise entre 3 et 15 Bar absolus, de préférence entre 4 et 12 Bar absolus (1 bar = 105 Pa) et très souvent de 7 à 12 Bar absolus, la pression totale est d'environ 4 à 20 Bar absolus, de préférence de 6 à 15 Bar absolus, la PPH (poids de charge/ poids de catalyseur/ heure) est
10 d'environ 0,25 à 10 h-1 et de préférence d'environ 1 à 15 h-1, et très souvent de 3 à 6 h-1.

L'exemple suivant illustre l'invention. Il est réalisé selon le schéma de principe de la figure 1

Exemple

- 15 La charge fraîche d'hydrocarbures aromatiques (ligne 1) a la composition suivante :

	Toluène	:	1,0
	Ethylbenzène	:	15,0
	P-xylène	:	21,0
	M-xylène	:	42,0
20	O-xylène	:	20,0
	C ₉ +	:	1,0

Le mélange d'aromatiques à 8 atomes de carbone, provenant de l'effluent de la zone d'isomérisation recyclé (ligne 16), a la composition suivante (%poids) :

25	Toluène	:	1,1
	Naphtènes à 8C:	:	3,3
	Ethylbenzène	:	1,2
	P-xylène	:	22,7
	M-xylène	:	50,9
30	O-xylène	:	20,6
	C ₉ +	:	0,2

- Le mélange traité dans la zone de séparation des xylènes (2) est composé de 28 % poids de charge fraîche (ligne 1) et de 72 % poids d'aromatiques à 8 atomes de carbone provenant de
35 l'effluent de la zone d'isomérisation (ligne 16).

A l'entrée de la zone de séparation (2), la charge a donc la composition suivante (%poids) :

	Toluène	:	1,1
	Naphtènes à 8C:	:	2,4
	Ethylbenzène	:	5,1
5	P-xylène	:	22,2
	M-xylène	:	48,4
	O-xylène	:	20,4
	C ₉ +	:	0,4

- 10 La première adsorption en lit-mobile simulé à contre-courant, qui permet d'extraire le paraxylène, a lieu dans les conditions suivantes :

	Tamis	:	Ba-X ; 5,5 % H ₂ O mesuré par la perte au feu (LOI) à 950°C
15	Température	:	160°C
	Nombre de lits	:	24
	Pression minimale	:	9 bar
	Rapport toluène/charge	:	1,6:1
	Productivité	:	72,8 kg de PX / m ³ de tamis / h

- 20 Le paraxylène récupéré en tant qu'extrait présente une pureté de 99,8 % et un rendement de 97,4 %.

- 25 Après extraction du paraxylène (ligne 4), le raffinat riche en éthylbenzène (ligne 3) est distillé (5) afin d'éliminer le toluène utilisé comme solvant de désorption. Après distillation, le fond de colonne est envoyé (ligne 7) vers une deuxième zone de séparation (8). La charge à l'entrée du deuxième lit-mobile simulé à contre-courant a donc la composition suivante (% poids) :

	Toluène	:	0,95
	Naphtènes à 8C:	:	3,2
	Ethylbenzène	:	6,5
30	P-xylène	:	0,6
	M-xylène	:	62,0
	O-xylène	:	26,2
	C ₉ +	:	0,55

La deuxième adsorption en lit-mobile simulé à contre-courant, qui permet d'extraire l'éthylbenzène, a lieu dans les conditions suivantes :

	Tamis	:	Titano-silicate
5	Température	:	160°C
	Nombre de lits	:	18
	Pression minimale	:	9 bar
	Rapport toluène/charge	:	1,6:1
	Productivité	:	30 kg d'éthylbenzène / m3 de tamis / h
10	L'éthylbenzène récupéré en tant qu'extrait présente une pureté de 99 % et un rendement de 95 %.		

Après extraction de l'éthylbenzène (ligne 9), le raffinat riche en ortho et métaxylène (ligne 10) est distillé (11) afin d'éliminer le toluène utilisé comme solvant de désorption par la ligne (12).

15	Après distillation , le fond de colonne est envoyé (ligne 13) vers le réacteur d'isomérisation (14).		
----	--	--	--

La charge à l'entrée du réacteur d'isomérisation a donc la composition suivante (% poids) :

	Toluène	:	1,0
20	Naphtènes à 8C:	:	3,3
	Ethylbenzène	:	0,4
	P-xylène	:	0,6
	M-xylène	:	66,1
	O-xylène	:	27,9
25	C ₉ +	:	0,6

Cette charge est isomérisée dans le réacteur d'isomérisation (14) dans les conditions suivantes :

	Catalyseur	:	Pt / zéolithe EU-1 de rapport atomique Si/Al = 18/liant (alumine) (0,3%/10 %/89,7 %)
30	Température	:	380°C
	PPH	:	3,5 h-1
	Rapport H2/hydrocarbures	:	4:1
	Pression	:	7 bar

L'effluent d'isomérisation a la composition suivante (%poids) :

	Benzène et hydrocarbures légers	: 0,5
	Toluène	: 1,1
	Composés saturés cycliques et non cycliques à 8 C	: 3,4
5	Ethylbenzène	: 1,1
	p-Xylène	: 22,5
	m-Xylène	: 50,3
	o-Xylène	: 20,3
	C ₉ +	: 0,8

10

Le rendement en aromatiques à huit atomes de carbone est de 99,2,5% poids.

Après élimination des légers (ligne 21) et des C₉+ (ligne 22), l'effluent d'isomérisation (ligne 16), dont la composition est explicitée en début d'exemple, est recyclé à l'entrée de la première zone de séparation (2).

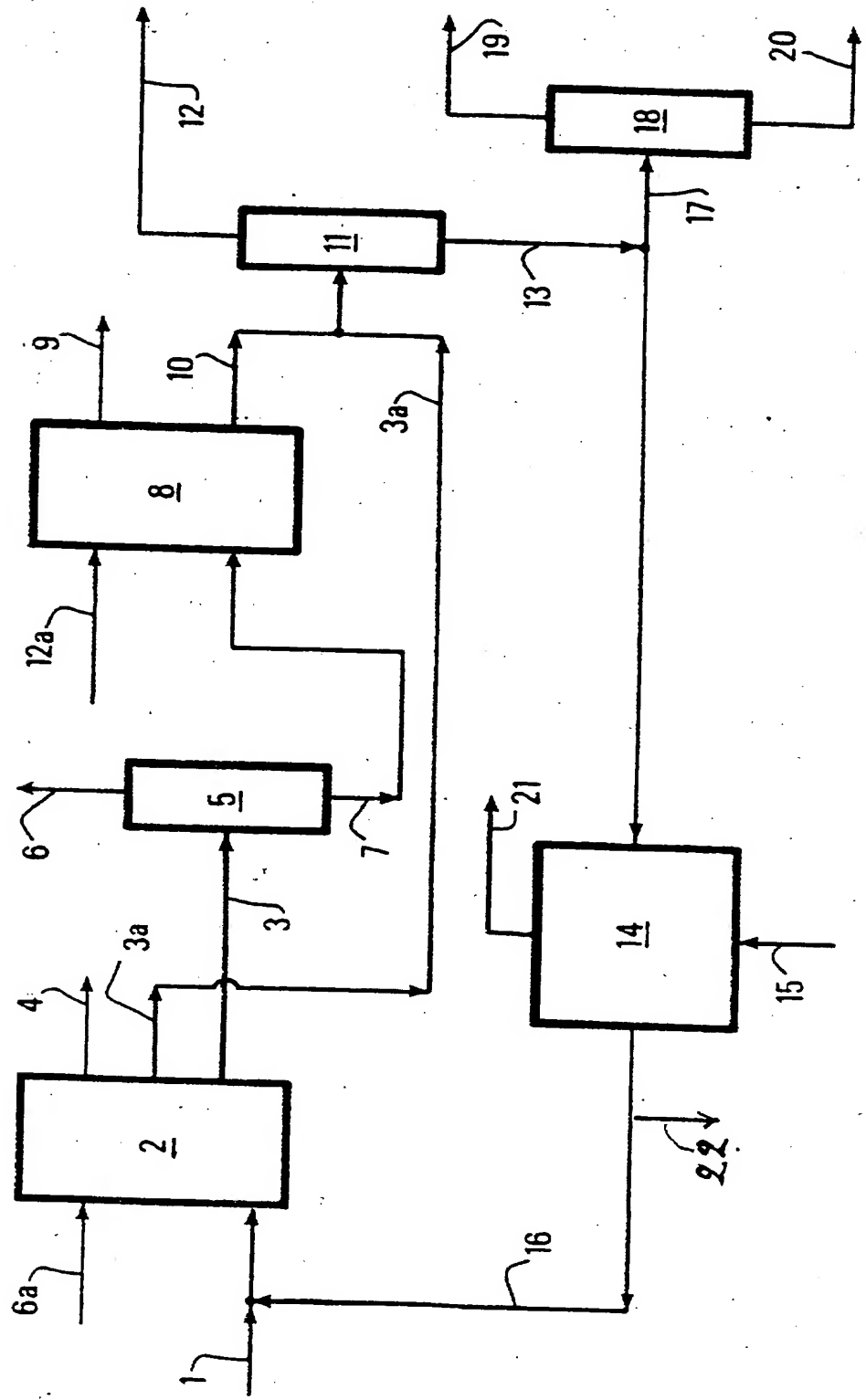
15

REVENDEICATIONS

1. Procédé de coproduction de paraxylène et d'éthylbenzène à partir d'une charge (1) d'hydrocarbures aromatiques contenant des isomères à 8 atomes de carbone, dans lequel on met en contact, en présence d'un premier désorbant (6a), ladite charge avec un adsorbant zéolithique dans une première unité (2) d'adsorption, en lit mobile simulé, on soutire une première fraction (4) riche en paraxylène et une seconde fraction (R1) (3) pauvre en paraxylène et riche en éthylbenzène, on met en contact ladite seconde fraction (R1) avec un second adsorbant approprié dans une deuxième unité (8) d'adsorption en lit mobile simulé en présence d'un second désorbant (12a), on récupère une troisième fraction (9) comprenant de l'éthylbenzène sensiblement pur et une quatrième fraction (10) riche en ortho- et en métaxylène ne contenant sensiblement plus d'éthylbenzène, on isomérisé une partie au moins de la quatrième fraction dans une zone d'isomérisation (14) en présence d'un catalyseur, on recueille un isomérat (16) et on le recycle dans la première unité (2) d'adsorption, le procédé étant caractérisé en ce que le catalyseur d'isomérisation comprend une zéolithe de type structural EUO.
 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'isomérisation est réalisée dans les conditions suivantes :
 - température de 250 °C à 500 °C,
 - pression totale de 4 à 20 Bar absolus,
 - PPH : de 0,25 à 10 h-1
 - catalyseur contenant une phase acide et au moins un métal du groupe VIII,
 - pression partielle d'hydrogène de 3 à 15 Bar absolus,
 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel on introduit une zone chromatographique supplémentaire dans la première unité d'adsorption (2) en aval du soutirage de la seconde fraction (R1) de façon à recueillir la seconde fraction avec une teneur en premier désorbant minimale et on soutire une autre fraction (R2) (3a) en aval de ladite zone chromatographique, pauvre en paraxylène, riche en ortho- et métaxylène mais ne contenant sensiblement plus d'éthylbenzène et on isomérisé au moins une partie de ladite fraction (R2) dans la zone d'isomérisation (14).

- 4 Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel ladite seconde fraction R1 est distillée (5) pour éliminer une partie au moins du premier désorbant (6a) et récupérer la fraction (R1) (7) riche en éthylbenzène que l'on introduit dans la deuxième unité (8) d'adsorption.
- 5
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la quatrième fraction (10) est distillée (11) de façon à éliminer une partie au moins du second désorbant (12), avant d'être isomérisée.
- 10
6. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5, dans lequel ladite autre fraction (R2) (3a) est distillée de façon à éliminer une partie au moins du premier désorbant, avant d'être isomérisée.
- 15
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel on distille (18) une partie de la quatrième fraction (13, 17) débarrassée du désorbant de façon à récupérer un distillat de métaxylène (19) sensiblement pur et un résidu d'orthoxyène (20) sensiblement pur.
- 20
8. Procédé selon les revendications 5 et 6, dans lequel la quatrième fraction (10) et ladite autre fraction (R2) sont distillées dans une même colonne (11).
- 25
9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, dans lequel on distille une partie de la fraction (R2) débarrassée du premier désorbant de façon à récupérer un distillat de métaxylène sensiblement pur et un résidu d'orthoxyène sensiblement pur.
- 30
10. Procédé selon la revendication 7 ou 8, dans lequel on distille la quatrième fraction et ladite autre fraction qui ont été débarrassées du désorbant dans une même colonne (18).
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel le second adsorbant contient du titanosilicate.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel le catalyseur d'isomérisation contient une zéolithe de type structural EUO et au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments dans une proportion pondérale d'environ 0,01 à 10 % bornes incluses par rapport au catalyseur.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 dans lequel le catalyseur contient une zéolithe et du platine.



RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 576396
FR 9907806

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A,D	US 5 284 992 A (HOTIER GERARD ET AL) 8 février 1994 (1994-02-08) * revendications *	1
A,D	EP 0 051 318 A (TEIJIN PETROCHEMICAL INDUSTRIES) 12 mai 1982 (1982-05-12) * revendications *	1
L	FR 2 773 149 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 2 juillet 1999 (1999-07-02) * revendications *	1
D,L	FR 2 772 752 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 25 juin 1999 (1999-06-25) * revendications *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7)
		C07C
Date d'achèvement de la recherche 9 février 2000		Examineur Van Geyt, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)